Verbesserung der Bedienbarkeit von pH-Metern für Schullabore

Jugend forscht 2014

Fachbereich Chemie

Sven Freitag, Martin Fischer

Winckelmann-Gymnasium Stendal

Wissenschaftliche Betreuung: Maik Schnitzer

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

2. Grundlagen zur elektronischen pH-Wert-Messung

2.1 Auftretende Probleme bei der bisherigen Praxis im Schullabor

3. Anforderungen eines Systems mit Verbesserung der Handlichkeit, Ökonomie und Genauigkeit der Messung

4. Aufbau eines Messgerätes

4.1. Programmierung des Arduino

5. Zusammenfassung, Diskussion

5.1. Prüfung der Handhabbarkeit und Genauigkeit des Messgerätes

6. Literaturverzeichnis, Quellennachweise

7. Danksagung

Einleitung

Ausgehend von der oftmals schlechten Bedienbarkeit, insbesondere der zeitaufwendigen Kalibrierung der in vielen Schullabors vorhanden pH-Meter hat sich dieses Projekt das Ziel gesetzt, auf Basis eines „ausgeschlachteten" Schüler-pH-Meters und der Microcontrollerserie „Arduino" ein einfach handzuhabendes Gerät für den Laborunterricht aufzubauen.

Grundlagen zur elektronischen pH-Wert-Messung

Die potentiometrische pH-Messung ist mittels pH-sensitiven Glas möglich. An einer solchen Glasmembran liegt, je nach Konzentration an Hydroxidionen (Membranen, welche auf Protonen reagieren, sind deutlich aufwendiger), eine Spannung von etwa 59 mV pH^{-1} an.
Diese Halbzellenspannung wird über ein Elektrolyt (meist 3M KCl-Lösung) und einer Silberelektrode, pH-unabhängig, von der Membran abgenommen.
Die Membran ist dabei meist kugelförmig, um einen geringen Widerstand zu ermöglichen.

Um nun ein Potential messen zu können, ist neben dieser Ableitelektrode eine weitere, mit der Messlösung verbundenen Elektrode notwendig. Damit die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden allein 0V beträgt, verwendet man für die Referenzelektrode ebenfalls ein 3M KCl-Elektrolyt, welches bei einfachen Elektroden meist als wartungsarmes Gelelektrolyt ausgeführt ist. Um einen Ionenstrom zu ermöglichen, ist diese Halbzelle über ein Diaphragma mit der Messlösung verbunden.

Auftretende Probleme bei der bisherigen Praxis im Schullabor

Im Schullabor des Winckelmann-Gymnasium Stendal stehen den Laboranten pH-Messgeräte des Typs HANNA pHep (HI 98107) zur Verfügung.
Diese werden jedoch aufgrund der nachfolgenden Probleme ungern eingesetzt, sodass fast ausschließlich mit ungenauen pH-Indikatoren gearbeitet wird.



Abbildung 1: HANNA pHep, eigene Arbeit

Anhand der Bilder ist erkennbar, dass die Membran und das Diaphragma durch das Gehäuse nur schwer erreichbar sind. Dies verursacht einen sehr hohen Reinigungsaufwand und Wasser- bzw. Pufferlösungsverbrauch zwischen dem Eintauchen in verschiedene Lösungen. Zudem ist das Diaphragma als Textilband ausgeführt, welches sehr schnell verschmutzt.

Die Elektrode ist nicht wechselbar, sodass bei einer alten Elektrode das komplette Gerät ersetzt werden muss. Dies bedeutet einen hohen nicht notwendigen finanziellen Aufwand und stellt eine Belastung der Umwelt dar.

Die Messgeräte werden mit 4 Knopfzellen versorgt, wobei keinerlei Anzeige über deren Zellspannung erfolgt. Dies hat zur Folge, dass bei einer unerkannten niedrigen Versorgungsspannung falsche pH-Werte ermittelt werden oder eine Kalibrierung der Elektrode nicht mehr funktionert. Das manuelle Prüfen der Zellspannungen an jedem Messgerät stellt einen enormen Aufwand dar, sodass dies nicht durchgeführt wird.

Die Kalibrierung der Elektode erfolgt beim vorliegendem Messgerät anhand von im Gerät liegenden Potentiometern, welche über einen kleinen Schraubenzieher durch eine Gehäuseöffnung verstellt werden können.
Es stellt sich heraus, dass die Bedienung der Potentiometer bei gleichzeitigem Stand in einem mit Flüssigkeit, womöglich gar ätzend oder gesundheitsschädlich, gefülltem Becherglas sehr unhandlich ist, zudem die Potentiometer aufgrund der scharfkantigen Schraubenzieher schnell beschädigt werden.
Außerdem ist durch die Gehäuseöffnung das Messgerät nicht mehr wasserdicht, sodass gerade bei Rührbewegungen leicht Flüssigkeit, welche meist aufgrund von gelösten Ionen leitfähig ist und bei Säuren gar korrosiv wirkt, die Elektronik erreichen und somit falsche Messwerte anzeigen oder gar das Gerät irreparabel beschädigen.

Die beschriebene Kalibrierungart durch zwei Regler für Offset und Steilheit setzt einige Erfahrung und einen enormen Zeitaufwand vorraus, da beide sich gegenseitig beeinflussen. Somit gelingt es vielen Schülern nicht, im Laborunterricht bei begrenztem Zeitfenster das Gerät zu kalibrieren.

Sehr schwer ist es, die Elektrode nach der Benutzung in Aufbewahrungslösung (3M KCl) zu lagern, da die Elektrode mit dem Gehäuse verbunden ist. Zwar wird empfohlen, die Transportkappe mit Lösung zu füllen, jedoch ist diese Möglichkeit nur ein schlechter Kompromiss, da Druck auf die Elektrode

ausgeübt wird (pH-Elektroden sind durch das vorhandene Diaphragma druckempfindlich) und die Kappe nicht wasserdicht am Gehäuse anliegt. So kommt es schnell vor, dass die Aufbewahrungslösung nach außen hervor tritt, im schlimmsten Fall dort kristallines KCl angelagert wird und sich die Kappe nicht mehr entfernen lässt. Deshalb erfolgt die Lagerung dieser Messgeräte meist bei trockener Elektrode, wodurch deren Genauigkeit stark beeinträchtigt wird und eine schnelle Alterung stattfindet.

Anforderungen an ein Sytem mit Verbesserung der Handlichkeit, Ökonomie und Genauigkeit der Messung

Anhand der dargestellten Probleme bei den bisher vorliegenden Messgeräten wird nun eine Zusammenstellung an Verbessungsvorschlägen für einen folgenden Selbstbau vorgestellt.

Als Elektrode kommt nun eine auswechselbare Einstabmeßkette mit Gelelektrolyt und Keramikdiaphragma in der Referenzelektrode zum Einsatz. Diese lässt sich sehr leicht reinigen, kommt mit wenig Prüflösung aus, das Keramikdiaphragma benötigt keinerlei Wartung, und die Elektrode lässt sich leicht in im Handel erhältlichen Aufbewahrungsflaschen lagern.

An die Elekrode sind eine Kunststoff-Armierung, welche die berührungsempfindliche Membran schützt und ein digitaler Temperatursensor, welcher eine Temperaturkompensation ermöglicht, nachträglich mit Epoxydharz befestigt, da dieses nur in Extremfällen mit der Messlösung reagiert. Diese Erweiterung, sofern nicht schon bei neuen Elektroden vorhanden, kann durch eine Fachkraft beim Elektrodenwechsel einfach durchgeführt werden und benötigt keine besonderen Kenntnisse.

Messlösung und Gerät sind nachfolgend räumlich voneinander getrennt. Somit kann die angeschlossene Elektrode ohne Bewegung in der Lösung verbleiben, beim Rühren mit dieser ist nicht mit einem Eindringen von Flüssigkeit zu rechnen und die Bedienung kann an einem Tischgerät erfolgen, welches wahlweise durch ein Schaltnetzteil oder durch extern angeschlossene Batteriepakete (bei Messungen außerhalb des Labors, z.B. an Seen oder Flüssen wichtig) mit Strom versorgt wird.

Die Kalibrierung erfolgt aufgrund von Berechnungen eines Microcontrollers.
Zu Beginn der Messung muss der Laborant am Gerät mittels Tastendruck auswählen, welche Kalibrierlösungen (Puffer) ihm vorliegen (mindestens 2 verschiedene notwendig).
Nachfolgend wird er durch Displayanzeigen aufgefordert, die Elektrode nacheinander in diese Lösungen zu legen und zwischen diesen die Elektrode zu reinigen.
Der Microcontroller errechnet darauf den Offset und die Steilheit der Elektrode automatisch. Somit ist eine Inbetriebnahme des Messgerätes innerhalb von 5 Minuten auch für Unerfahrene möglich.
Fehler wie eine veraltete Elektrode, sowie der quantitative Output von Offset und Steilheit werden dem Benutzer in Schriftform angezeigt.

Aufbau eines Messgerätes unter Verwendung der Microcontrollerserie Arduino (elektronischer Teil)

Um die Messung der Eigenschaften ph-Wert, Temperatur und Spannung zu realisieren und Werte und die Auswertung auf dem Display anzeigen zu lassen, wurde sich für ein Selbstbau eines Arduino Mikrokontrollerboards entschieden. Arduino ist ein freies Projekt, welches Software (Bootloader, IDE, Arduino Language) und die dazu notwendigen Schaltungen auf Basis des Atmel AtMega bereitstellt, mit denen man Prozesse realisieren kann. Aufgrund des Wunsches, sowenig wie möglich Fremdes zu nutzen, wurde ein eigenes Arduino Board gebaut. Eine abgewandelte Variante des Arduino Uno's sollte den Bedürfnissen entsprechen. Es wird der Microcontroller Atmega328 genutzt. Dieser ist für die Realisierung der ph-Messung vollkommen ausreichend und hat eine gute Performance. Damit es aber zu exakten Messwerten kommt ohne Verzögerung wird nicht internen 1MHz / 8MHz Takt des ATmega328 genutzt. Es wird ein viel stärkerer Quarz benötigt um stabile Messwerte zu garantieren. Somit wird ein externer 16MHz Quarz verbaut. In der nachfolgenden Abbildung ist die Grundbeschaltung des ATmega328 zu sehen, wie es auch verbaut wurde. Dabei sind die Mess-Komponenten nicht mit eingetragen. Es ist legendlich die grobe Beschaltung zu sehen.

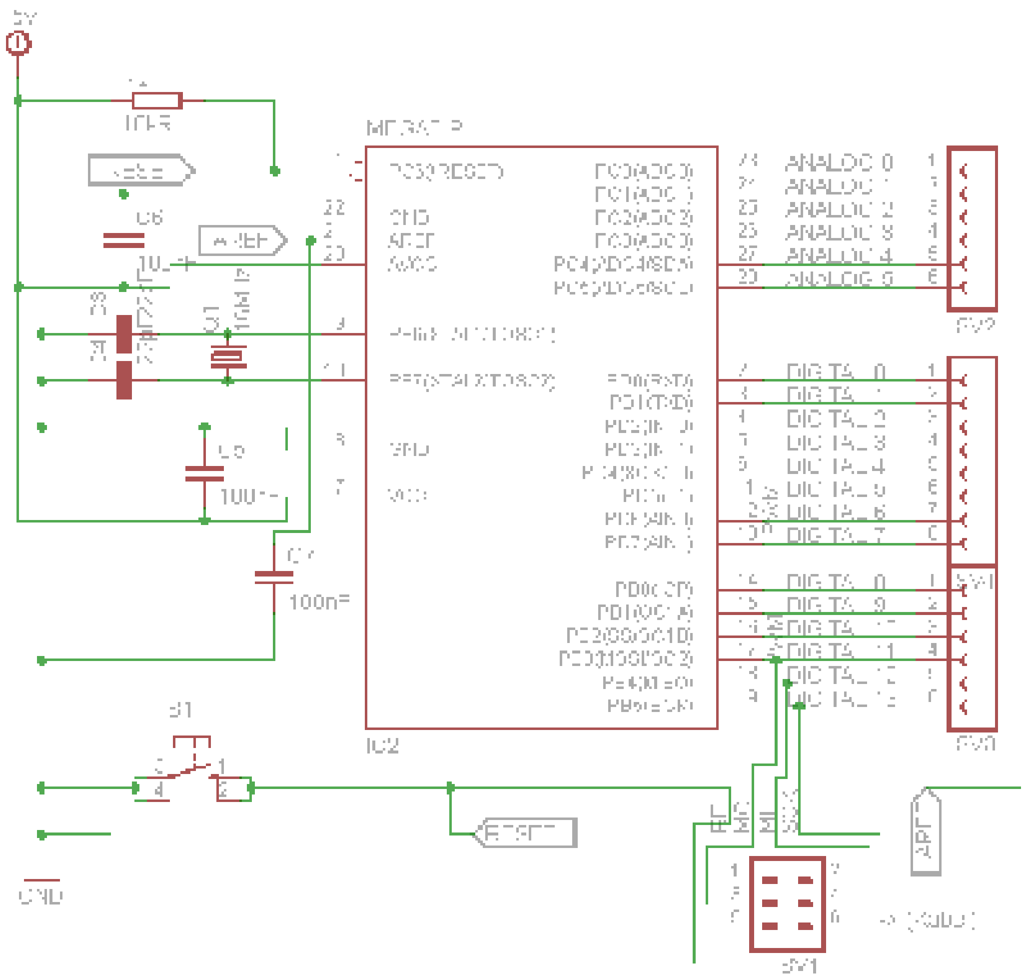
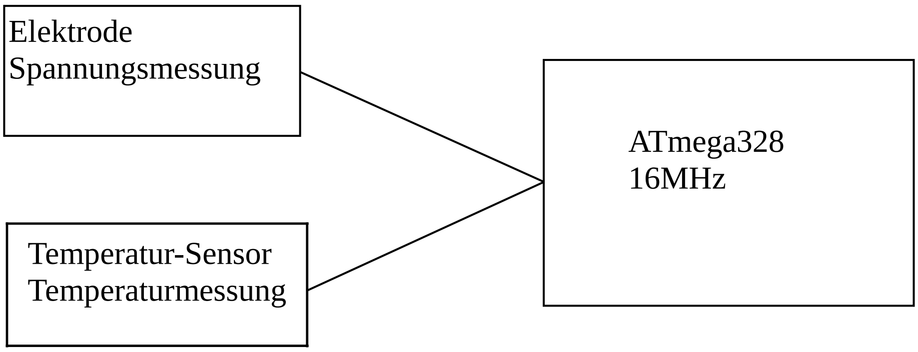


Abbildung 2: Schaltung eines Arduino-Derivat, eigene Arbeit

Die Komponenten zur Messung der Eigenschaften Temperatur und Spannung zu

der letzendlichen Ermittlung des ph-Wertes sind einmal ein einfacher Temperatur-Sensor und die Elektrode. Außerdem ist es dem Anwender möglich, die Bedienung schrittweise durch Anforderungen auf dem eingebauten 4 x 16 Zeichen LC-Display korrekt durchzuführen. Auf dem LC-Display sind außerdem die gemessenen Werte abzulesen und der ermittelte ph-Wert. In der nachfolgenden Abbildung ist ein schematischer Anschluss der Komponenten zu sehen.



Da die Elektrode nur wenige pA Strom liefern kann, ansonsten würde die Zellspannung zusammenfallen, ist eine direkte Messung der Spannung am ADC des AtMega nicht möglich, dieser weist einen zu geringen Widerstand auf.

Daher wird die Zellspannung mittels eines OpAmp mit hochohmigem Eingang, in diesem Falle ein TL071 mit FET-Eingang, verstärkt. Da der Ausgang des OpAmp belastbarer ist, aufgrund der Impedanzwandlung, kann dessen Spannung für die Messung am ADC des Microcontrollers verwendet werden.

Die Ausgangsspannung am OpAmp nimmt den Bereich -5V..+5V ein, der ADC kann einen Bereich von 0..+5V messen. Somit wird die Ausgangsspannung zusätzlich mit einem Spannungsteiler mit Offset in diesen Messbereich gebracht. Die Berechnung des Spannungsteilers ist in genannter Quelle erläutert.

Da der Eingang des OpAmp sehr hochohmig ist, muss auf eine sehr präzise Ausführung der Abschirmung geachtet werden. Ein Einbau von Entstörkondensatoren ist nicht möglich, da die zusätzlichen Leckströme den Maximalstrom weniger pA deutlich überschreiten würden. Aufgrunddessen wurde am Eingang einzig die Elektrode vollständig abgeschirmt durch Koaxkabel verlötet.

Sollten dennoch hochfrequente Einströmungen, bspw. über das Stromnetz, auftreten, werden diese am Ausgang des schnell verstärkenden OpAmp durch Kondensatoren kurzgeschlossen, sodass am Eingang des ADC einzig die verstärkte Zellspannung der Elektrode anliegt.

Programmierung des Arduino

Der Mikrokontroller wurde mit der Programmiersprache Arduino-Language programmiert, einem direkten Abkömmling von C. Diese ist eine sehr professionelle hardwarebasierende Programmiersprache. C wurde einst von dem Informatiker Dennis Ritchie in den 1970er Jahren für die Systemprogrammierung des Unix-Betriebssystems entwickelt. Sie wird vorallem in Betriebssystemen und anderen Anwendungen die mit externen Geräten kommunizieren benutzt. Da es C schon so lange gibt, ist es eine sehr komplexe Sprache. Daher wurde der Mikrokontroller nicht mit reinem C programmiert, sondern mithilfe der Arduino Bibliothek. Bibliotheken, auch Libs (=librarys) genannt, sind in der Programmierung Sammlungen von Befehlen, Funktionen und Methoden die zur Erleichterung der Programmierung dienen, da durch diese nicht alles von dem Programmierer selbst beziehungsweise neu geschrieben werden muss. Sie sind Bestandteil des alltäglichen Programmieren. Die Arduino-Lib ist vom Arduino Project, welches auch den Mikrokontroller erfunden hat der hier genutzt wird durch einen ähnlichen Nachbau. Daher ist diese Bibliothek sehr kompatibel. Hier wird auf eine Selbstentwicklung verzichtet. Dies würde einfach zu viel sein, aber es sei durchaus möglich. Die Anwendung der Bibliothek der Arduino-Firma ist notwendig, da fast jeder Befehl ist aus der Bibliothek und kein reines C ist. Allein die Initialisierung des Displays würde ohne diese Bibliothek einen Umfang von ca. sechzig Zeilen haben.

Zusammenfassung, Diskussion

Die gesamten Bauteilekosten belaufen sich beim Selbstbau auf etwa 60€, welches unter dem Preis für ein HANNA pHep liegt (ab 85€). Eine Ersatzelektrode ist ab 30€ erwerbbar und somit deutlich günstiger als ein Gerätewechsel des pHep. Außerdem werden folglich weniger Mengen an Pufferlösung verbraucht, sodass die Kostenbilanz deutlich auf der Seite des Selbstbaugerätes liegt.

Das Gerät kann von Schülern einer Elektronik- oder Chemie-Arbeitsgemeinschaft ohne Notwendigkeit von Spezialtechnik gebaut werden, der Arduino ist sehr einfach zu programmieren.
Der Eigenbau eines solchen Instrumentes vom Schüler selbst erhöht das Wissen über elektronische und chemische Zusammenhänge und stellt eine zeit- und praxisnahe Anwendung heutiger Microcontrollertechnik dar.
Somit ist auch ein didaktischer Gewinn und das Fördern begabter Schüler in Zeiten des Fachkräftemangels gesichert.

Die ausschließliche Verwendung offen verfügbarer Mittel, bspw. des Arduino, dessen Quelltexte und Schaltpläne unter einer freien Lizenz stehen, ebenso einer Linux-Umgebung zur Programmierung, zeigen dem Schüler außerdem die sehr gute Anwendbarkeit und Nachhaltigkeit von freier Software im naturwissenschaftlichem Sektor. Proprietäre Systeme wie Siemens LOGO währen für ein derartiges Projekt zu kostenaufwendig und unflexibel.

Prüfung der Handhabbarkeit und Genauigkeit des Messgerätes

Zur Kalibrierung werden selbst hergestellte Pufferlösungen verwendet. Käuflich erworbene Puffer konnten durch ihre zu geringe Kapazität und durch offene Puffersysteme, wie der Kohlensäurepuffer bei pH=7 und der Ammoniakpuffer bei pH=10, nicht überzeugen.

Die Kalibrierung erfolgte zunächst mit ungepuffertem Osmoseumkehrwasser für pH=7 und einer 25% Ethansäurelösung (4,17M) mit pH=2,1.

Daraufhin wurde bei der Herstellung eines pH-4-Puffer genannte Ethansäure solange mit konzentrierter Natronlauge versetzt, bis sich der pH=4 einstellte. Diese Zusammensetzung ergibt einen Acetatpuffer mit bester Kapazität bei pH=3.75, also nahe an pH=4.

Bei dem pH-7-Puffer wurde, analog zum Vorherigem, zu einer Phosphorsäurelösung solange konzentrierte Natronlauge hinzugegeben, bis der Phosphatpuffer den pH=7 errreicht, welcher auch nahe dem Kapazitätsmaximum von pH=7,1 liegt.

Der pH-10-Puffer wurde mit einer 10% Natriumcarbonatlösung hergestellt, zu der solange festes Natriumhydrogencarbonat gegeben wurde, bis sich der pH=10 einstellte. Sein Kapazitätsmaximum liegt bei pH=10,4.

Alle selbst hergestellten Puffer weisen durch ein geschlossenes Puffersystem nahe dem Kapazitätsmaximum eine hohe Haltbarkeit bei geringeren Kosten und leichter Herstellung, welche auch vom Schüler ausgeführt werden kann, auf.
Die Anwendung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung wurde nicht herangezogen, da deren Ergebnisse vom Realwert um bis zu 0,3 pH abwichen.

Durch starke Trägheit des Temperatursensors, aufgrund eines Kunststoffgehäuses TO92, welches eine schlechte Wärmeleitung aufweist, wird ein späterer Umbau auf die Temperaturmessung mittels eines analogen Temperaturfühlers Typ K erfolgen, welcher bei gleicher Genauigkeit keine Trägheit aufweist.

Die Elektrode ist sehr leicht zu reinigen, es müssen keine großen Mengen an Flüssigkeit verwendet werden. Jedoch erwies es sich als absolut notwendig, eine Armierung anzubringen, da ansonsten die sehr dünne, empfindliche Membran regelmäßig auf den Boden des Becherglases aufschlägt.

Bei nachträglichen Elektroden sollte auf eine schon vorhandene Armierung geachtet werden.

Die Aufbewahrung in einer mit 3M KCl gefüllten Aufbewahrungsflasche ist die einzige notwendige Wartung. Diese kann problemlos durch den Schüler erfolgen.

Fehler während der Kalibrierung oder der Messung konnten bisher nicht verzeichnet werden. Die Genauigkeit liegt, je nach Laborbedingungen, zwischen 0,01 und 0,05 pH.

Literaturverzeichnis, Quellennachweise

- Grundlagen zur potentiometrischen pH-Messung:
http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/vlus/pot_phmessung.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_11/kap11_2/kap11_2b/kap11_25b.vscml.html; 19.1.2014

– Pufferkapazitäten:
http://www.science-and-fun.de/deutsch/Gleichgewichte/sb15.html; 19.1.2014

– Sonstige Informationen zur Theorie:
http://www.aquacare.de/meer/info/veroeff/ph1/phwert.htm; 11.12. 2013

– Messung der Potentialdifferenz mittels OpAmp:
http://www.aquarix.de/de/diy/phmeter.asp; 13.12.2013

– Verwendung des Arduino, elektronische Hinweise:
http://www.sparkyswidgets.com/portfolio-item/ph-probe-interface/; 5.1.2014

– Erfahrungen zur Praxis, Verbesserungsvorschläge, Abbildungen des pHep, Arduino-Quellcode:
Eigene Arbeit und im Laufe der Jahre angesammeltes Wissen.

–Berechnung Spannungsteiler:
http://www.mikrocontroller.net/articles/Spannungsteiler#Spannungsteiler_mit_Offset.2C_passiv; 5.1.2014

– Erläuterungen zum Aufbau einer Glaselektrode:
http://www.eurotronik.de/ph-messung.htm; 19.1.2014

Danksagung

Es erfolgt eine Danksagung an das Winckelmann-Gymnasium Stendal inklusive dessen Freundeskreis für die Förderung dieses Projekts. Insbesondere geht dieser Dank auch an die Betreuung der Arbeitsgemeinschaft „Jugend forscht“ durch M. Schnitzer und der Fachbereich Chemie, vertreten durch Fr. Wolter.